

WO2003060004A1 20030724 RUBBER COMPOSITION Assignee/Applicant:NAKAGAWA RYUJI ; BRIDGESTONE CORP **Inventor(s)** : NAKAGAWA RYUJI **Priority****(No,Kind,Date)** : JP0111626 W 20011228 I **Application(No,Kind,Date)**: JP0111626 W20011228 **IPC**: 7C 08L 9/00 A **Language of Document**: JAP **Abstract**:

A rubber composition which comprises as essential ingredients: a softener comprising a hydrogenated naphthene oil regulated so as to have a dimethyl sulfoxide (DMSO)-extractable content as determined by the IP346 method of less than 3 wt.%; and a rubber ingredient comprising at least one member selected from the group consisting of (1) styrene/butadiene copolymer rubbers having a combined styrene content in the molecule of 10 to 60 wt. % and a combined vinyl content in the butadiene moieties of 10 to 80% and (2) butadiene rubbers having a cis bond content of 30% or higher. This rubber composition is excellent in failure characteristics, loss characteristics, and abrasion properties and is especially suitable for use in tire treads.

AB__

Legal Status:

Date +/- Code Description

20030 ENP ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: Corresponding patent document:
327 2003560098; Country code of corresponding patent document: JP; Kind

code of corresponding patent document: A;

20030 (+) AK DESIGNATED STATES Kind code of corresponding patent document: A1;
724 CN JP US

20030 (+) AL DESIGNATED COUNTRIES FOR REGIONAL PATENTS Kind code of
724 corresponding patent document: A1; AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR
IE IT LU MC NL PT SE TR

20030 ENP ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: Corresponding patent document:
827 2003398611; Country code of corresponding patent document: US; Kind
code of corresponding patent document: A;

20030 121 EP: THE EPO HAS BEEN INFORMED BY WIPO THAT EP WAS DESIGNATED
917 IN THIS APPLICATION

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/060004 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 9/00, 川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内
B60C 1/00 // (C08L 9/00, 91:00, 95:00) Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/11626 (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東
京都 港区 虎ノ門 3 丁目 8 番 2 7 号 巴町アネックス
(22) 国際出願日: 2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) 2 号館 4 階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会
社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区 京橋一丁目 1 0 番
1 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川 隆二 (NAK- 各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
AGAWA, Ryuji) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市 小 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物

(57) Abstract: A rubber composition which comprises as essential ingredients: a softener comprising a hydrogenated naphthene oil regulated so as to have a dimethyl sulfoxide (DMSO)-extractable content as determined by the IP346 method of less than 3 wt.%; and a rubber ingredient comprising at least one member selected from the group consisting of (1) styrene/butadiene copolymer rubbers having a combined styrene content in the molecule of 10 to 60 wt.% and a combined vinyl content in the butadiene moieties of 10 to 80% and (2) butadiene rubbers having a cis bond content of 30% or higher. This rubber composition is excellent in failure characteristics, loss characteristics, and abrasion properties and is especially suitable for use in tire treads.

(57) 要約:

本発明のゴム組成物は、IP346法によるジメチルスルホキシド (DMSO) 抽出物量が3重量%未満に制御された水添ナフテン系オイルを含む軟化剤と、①分子中の結合スチレン量が10重量%から60重量%であり、かつブタジエン部分のビニル結合量が10%から80%であるスチレン-ブタジエン共重合体ゴム及び②シス結合量が30%以上のブタジエンゴムの群から選ばれた少なくとも一種を含有するゴム成分とを必須成分とする。このゴム組成物は、破壊特性、ロス特性及び摩耗特性に優れており、特にタイヤトレッド用ゴム組成物として適する。



WO 03/060004 A1

明 細 書

ゴム組成物

技術分野

本発明は、ゴム組成物に関し、詳しくは、ジメチルスルホキシド(DMSO)抽出物量が3重量%未満の水添ナフテン系オイルを含む軟化剤と、特定マイクロ構造を有する合成ゴムとからなるゴム組成物、特にタイヤトレッド用ゴム組成物に関するものである。

背景技術

従来、ゴム組成物の軟化剤として、高芳香族系油(アロマティックオイル)は、高ロス特性の付与やゴムとの親和性などの観点から、タイヤ用ゴム組成物やその他の領域でプロセスオイルとして広く使用されてきた。一方、アロマティックオイルの代わりには、近年、Treated Distilled Aromatic Extracts(T-D A E), Mild Extracted Solvates(M E S)などと称されるPCA成分3重量%未満のプロセスオイルが使用され始めている。

しかし、このような代替オイルは、従来のアロマティックオイルに比べて軟化点が低く、単純に置き換えた場合、そのゴム組成物の粘弾性特性(G' , G'' , $\tan \delta$)の温度依存性は低温側にシフトする傾向がある。そのため、ウェットスキッド性の指標となる0℃の $\tan \delta$ 値は低下し、実際にタイヤ性能において耐ウェットスキッド性が低下するという問題があった。

発明の開示

本発明は、このような状況下で、PCA成分が3重量%未満の特定軟化剤を用いて、しかも、アロマティックオイルの場合に比べても、

同等若しくはそれ以上に優れた破壊強度（破壊特性）と良好なロス特性（動的損失特性）を付与されたゴム組成物、特にタイヤ用ゴム組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者は、上記課題を克服するため、高温高圧水素化精製技術によりPCA成分が3重量%未満に制御された水添ナフテン系オイルを、様々なマイクロ構造の合成ゴムに配合したゴム組成物を作成し物性評価を行なった。その結果、特定の水添ナフテン系オイルを含む軟化剤と、特定マイクロ構造を有する合成ゴムとを配合することが有効なことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、IP346法によるジメチルスルホキシド(DMSO)抽出物量が3重量%未満に制御された水添ナフテン系オイルを含む軟化剤と、①分子中の結合スチレン量が10重量%から60重量%であり、かつブタジエン部分のビニル結合量が10%から80%であるスチレン-ブタジエン共重合体ゴム及び②シス結合量が30%以上のブタジエンゴムの群から選ばれた少なくとも一種を含有するゴム成分とを含有してなることを特徴とするゴム組成物を提供するものである。

また本発明は、上記のゴム組成物を用いてなるタイヤ用トレッド並びに空気入りタイヤをも提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のゴム組成物において、上記特定軟化剤が配合されるゴム成分としては、マイクロ構造が特定範囲にあるスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)及び／又はブタジエンゴム(BR)が用いられる。ここで、SBRとしては、結合スチレン量が10重量%から60重量%、好ましくは20重量%から50重量%、特に好ましくは30重量%から45重量%であり、かつブタジエン部分中のビニル結合量は10%から80%、好ましくは10%から65%のポリマーが用いられる。

また、BRとしては、シス結合量が30%以上、好ましくは60%以上、特に好ましくは90%以上のポリマーが用いられる。これらSBR及びBRの製造方法は特に限定されず、乳化重合法、溶液重合法のいずれでもよいが、タイヤトレッドにおける各種性能のバランスを考慮すれば乳化重合法により製造されたSBRが好ましい。

本発明のゴム組成物に用いられるゴム成分としては、上記のSBR又はBRに、天然ゴムや他のジエン系ゴムなどをブレンドして用いることができるが、前記SBR又はBRは全ゴム成分中、好ましくは50重量%以上であり、さらにこれら特定のゴムの割合は多いほど十分な効果が得られことから80重量%以上、特に100重量%が好ましい。

次に、本発明において用いられる軟化剤としては、IP346法によるジメチルスルホキシド(DMSO)抽出物量が3重量%未満に制御された水添ナフテン系オイルを含んでいることが必要とされる。このようなオイルは、例えば、予め高温高压水素化精製技術によりナフテン系オイルを水素化精製することにより得ることができる。上記で、PCA成分〔つまり、IP346法によるジメチルスルホキシド(DMSO)抽出物〕の含有量を3重量%未満とするのは環境上の理由による。

本発明で使用する軟化剤の100℃における動粘度は、合成ゴムへの油展、更にゴム組成物への配合時の作業性(混練機への導入の容易性)の観点から350mm²/秒以下であることが好ましく、さらに200mm²/秒以下、特に150mm²/秒以下が好ましい。

さらに、本発明における軟化剤にはアスファルトを含むことができる。このアスファルトは、使用する合成ゴムとの相溶性や、軟化剤としての効果を考慮すれば、アスファルテン成分が5重量%以下であることが好ましい。このようなアスファルトは特にナフテン系ストレートアスファルトであることが好ましく、また、120℃における動粘

度が $300 \text{ mm}^2/\text{秒}$ 以下であることが好ましい。

本発明におけるアスファルト含有軟化剤において、水添ナフテン系オイルとアスファルトとの配合重量比は、水添ナフテン系オイル／アスファルトとして、 $95/5$ から $5/95$ の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは $70/30$ から $20/80$ の範囲である。アスファルトが多すぎると配合ゴムの低温特性などに問題が生じることがある。

前記アスファルト含有軟化剤の調製方法は特に制限されず、アスファルトを予め水添ナフテン系オイルに混合するか、或いは従来の水添ナフテン系オイルの精製過程において、アスファルトの主要成分を水添ナフテン系オイル中に適正比率に存在させることにより調製した軟化剤を用いてもよいが、軟化剤の調製の容易さや経済性の観点より、アスファルトを、水添ナフテン系オイルに溶解させて調製する方法が好ましい。このようなアスファルト含有軟化剤の調製方法は、軟化剤が、伸展油、配合油のいずれで 사용되는場合にも適用することができる。

また、前記水添ナフテン系オイルは、好ましくは ASTM D 2140 に準拠して測定される（つまり、通称環分析による）ナフテン系炭化水素の含有量（ $\%C_N$ ）が 30 以上である。このような特性を有し、PCA 含有量が 3 重量%未満の水添ナフテン系オイルは、例えば三共油化工業（株）製の SNH 8，SNH 46，SNH 220，SNH 440（いずれも商標）などとして入手可能である。

本発明におけるアスファルトを含む軟化剤は、ゴム配合時（マスターバッチの製造時を含む）に添加してもよく、合成ゴムの製造時に伸展油として添加してもよい。

本発明のゴム組成物において、軟化剤の添加量は、ロス特性、破壊特性、摩耗特性の観点からは、ゴム成分 100 重量部に対して 1 重量部から 200 重量部が好ましく、さらに好ましくは 3 重量部から 15

0重量部、特に好ましくは5重量部から100重量部である。ここで軟化剤の添加量とは、いわゆる伸展油及び配合油の両者の総量をいう。

前記軟化剤を合成ゴムの伸展油として用いる場合は、油展するゴム成分（ベースポリマー）100重量部に対して5重量部から150重量部が好ましく、さらに好ましくは7重量部から100重量部、特に好ましくは10重量部から50重量部である。また、前記軟化剤を配合油として用いる場合は、ゴム成分100重量部に対して1重量部から70重量部が好ましく、さらに好ましくは5重量部から50重量部である。

なお、軟化剤を配合する場合は、他の充填剤や薬品と同時に添加することもできる。

本発明において用いられるアスファルト含有軟化剤は、その一部を他の軟化剤に置き換えることができる。ただしその場合も、軟化剤の総配合量が上記の範囲内であることが好ましく、本発明の効果を十分に得るためには、本発明の軟化剤を軟化剤総量の30重量%以上加えることが好ましい。

本発明のゴム組成物は、補強性充填材として、ゴム成分100重量部に対して20重量部から150重量部、好ましくは25重量部から120重量部、更に好ましくは30重量部から105重量部のカーボンブラック、シリカ、水酸化アルミニウム等を用いることができる。

上記カーボンブラックとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強性充填材として慣用されているものの中から任意のものを選択して用いることができる。このカーボンブラックとしては、例えばFEF、SRF、HAF、ISAF、SAF等が挙げられるが、これらの中で、特に耐摩耗性に優れるHAF、ISAF、SAFが好適である。

また、上記シリカとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強性充填材として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、

ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられるが、中でも性能の点から、湿式シリカが好適である。

さらに、水酸化アルミニウムとしては、特に制限はないが、その表面が表面処理剤により処理された平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく用いられる。水酸化アルミニウム粒子の表面を表面処理剤で処理することにより、該粒子のうち、特に径の大きい粒子が破壊核として働くのを防ぐとともに、粒子同士が凝集するのを防止し、水酸化アルミニウム凝集塊が破壊核となるのを抑制する効果が発揮されるからである。前記表面処理剤としては特に制限はなく、従来公知の様々な表面処理剤の中から任意のものを選択して用いることができるが、これらの中でシラン系カップリング剤及びステアリン酸が好ましく、特にシラン系カップリング剤が好適である。

また、本発明のゴム組成物で用いられる架橋剤としては、有機過酸化化物、硫黄、有機硫黄化合物などの通常ゴム組成物の架橋に使用できるものであればいずれも使用できる。硫黄や有機硫黄化合物を架橋剤として用いる場合、通常ゴム業界で用いられる加硫促進剤を適宜用いることができる。

本発明のゴム組成物は、上記各成分の他にも、ゴム成分 100 重量部に対して 5 重量部から 200 重量部、好ましくは 25 重量部から 120 重量部、更に好ましくは 30 重量部から 105 重量部の通常ゴム業界で用いられる無機充填剤を含むことができる。

さらに、上記各成分の他にも、本発明のゴム組成物は、老化防止剤、加硫助剤など通常ゴム業界で用いられる各種成分を適宜配合することができる。

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各種測定は下記の方法に従い求めた。

<重合体のマイクロ構造>

共役ジエンユニットにおけるビニル結合量（ブタジエン部の 1, 2 結合量）は赤外法により求めた。また、重合体中の結合スチレン量は $^1\text{H-NMR}$ 法により求めた。

<アスファルト、軟化剤の物性評価>

(1) アスファルトの性状

(a) アスファルテン成分

JPI 法（日本石油学会法）に準拠して測定した組成分析より、アスファルテン成分を定量した。

(b) 動粘度

JIS K 2283-1993 に準拠し、120℃にて測定した。

(2) 水添ナフテン系オイルの性状

(a) 環分析による各種炭素の含有量の測定

ASTM D 2140 に準拠し、軟化剤中の芳香族炭化水素含有量（ $\%C_A$ ），ナフテン系炭化水素含有量（ $\%C_N$ ），パラフィン系炭化水素含有量（ $\%C_P$ ）を測定した。

(b) 動粘度

JIS K 2283-1993 に準拠し、100℃にて測定した。

(c) アニリン点

JIS K 2256-1985 に準拠し、測定した。

(d) PCA

IP 346 法に準拠し、DMSO 抽出量（重量%）を測定した。

<加硫ゴム組成物の評価>

(1) 破壊特性

JIS K 6301-1995 に準拠し、加硫ゴムシート（150 mm×150 mm×2 mm）を JIS-3 号の刃型で打ち抜いて試験片を準備した。この試験片を引張試験機（東洋精機（株）製ストログラフ AR-1）を用いて 25℃における破断強度を測定し指数表示した。指数は値が大きいほど破壊特性が良好であることを示す。

(2) ロス特性 (動的損失特性)

粘弾性試験機〔東洋精機(株)製レオログラフソリッドL-1R型〕を用いて、加硫ゴムシート(5mm×45mm×2mm)を試験片として、歪み5%、周波数15Hzの条件で、0℃及び60℃における $\tan \delta$ を測定し、下記により評価した。

- a) 0℃の $\tan \delta$ については測定値をそのまま指数表示した。指数値は大きいほどウェットスキッド性は良好である。
- b) 60℃の $\tan \delta$ については測定値の逆数を指数表示した。指数値は大きいほど低燃費性は良好である。

(3) 摩耗特性

ランボーン型摩耗性試験機により、スリップ率60%での摩耗量を測定し、その逆数を指数表示した。指数は値が大きいほど良好であることを示す。

次に、本実施例及び比較例における軟化剤の調製、試作ゴムの製造、油展ゴムの調製及び加硫ゴム試験片の作成は、以下の(A)から(D)に示す方法で行なった。

(A) 軟化剤の調製

予め70℃に加熱した、第1表に示す水添ナフテン系オイルを所定量精秤した。このオイルに、予め85℃に加熱して粘度を下げ、所定量を精秤した第2表に示すナフテン系ストレートアスファルトを、70℃に保温しながら混入したのち5分間攪拌を継続し、各種組成のアスファルト含有軟化剤を調製した。

なお、実施例及び比較例で用いた各軟化剤について、PCA成分(DMSO抽出物量)を測定した。

第1表

| | | 水添ナフテン系オイル | | | | アロマティックオイル |
|---------------------|--------------------|------------|------|-------|------|------------|
| | | A *1 | B *2 | C | D | E |
| 環分析 (ASTM D2140) | %C _A | 13.0 | 15.5 | 14.0 | 24.0 | 44.0 |
| | %C _N | 50.0 | 45.0 | 27.0 | 27.0 | 28.0 |
| | %C _P | 37.0 | 39.5 | 59.0 | 49.0 | 28.0 |
| 動粘度@100°C | mm ² /秒 | 5.31 | 12.1 | 17.00 | 28.0 | 24.00 |
| アニリン点 | °C | 74.2 | 82.6 | 90.0 | 80.0 | 30.0 |
| PCA | 重量% | 2.6 | 2.6 | 1.8 | 2.5 | 21.4 |

*1 SNH46[商標, 三共油化工業(株)製]

*2 SNH220[商標, 三共油化工業(株)製]

第2表

| ナフテン系ストレートアスファルト | | |
|------------------|--------------------|-----|
| アスファルテン | 重量% | 0.7 |
| 動粘度@120°C | mm ² /秒 | 120 |

(B) 試作ゴム (ベースポリマー) の製造

製造例 1 (SBR-1)

1 リットルの密閉した耐圧ガラス容器に窒素置換後、シクロヘキサン 256 g, スチレン 21 g, ブタジエン 39 g を導入し、さらにジテトラヒドロフルプロパン 0.11 ミリモル, ノルマルブチルリチウム (n-BuLi) 0.36 ミリモルを加え、50°C で 3 時間重合反応を行った。反応後、2-プロパノール 0.5 ミリリットルを加え反応を停止させた。老化防止剤として 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.5 g をイソプロパノール 5 ミリリットルに溶解した溶液を加えた。得られたポリマー溶液の一部よりポリマーのマイクロ構造を分析した。結果を第 3 表に示す。

製造例 2 (SBR-2)

1 リットルの密閉した耐圧ガラス容器に窒素置換後、シクロヘキサン 289 g, スチレン 3 g, ブタジエン 57 g を導入し、さらにジテ

トラヒドロフリルプロパン 0.55 ミリモル、ノルマルブチルリチウム (n-BuLi) 0.36 ミリモルを加え、50℃で3時間重合反応を行った。反応後、2-プロパノール 0.5 ミリリットルを加え反応を停止させた。老化防止剤として 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.5 g をイソプロパノール 5 ミリリットルに溶解した溶液を加えた。得られたポリマー溶液の一部よりポリマーのマイクロ構造を分析した。結果を第3表に示す。

製造例 3 (BR-1)

5 リットルビーカーにシクロヘキサン 3 リットル入れ、油展ハイスポリブタジエン〔商標「BR 31」, [ジェイエスアール(社)製] 500 g を攪拌し溶解した後、この溶液を、2 リットルの 2-プロパノールが入った 5 リットルビーカーへ攪拌しながら滴下し、再沈殿を行った。このようにして油展オイルが除去されたポリマーは加熱真空乾燥後、5 リットルビーカーにシクロヘキサン 3 リットル入れ再溶解した。十分溶解後、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.5 g をイソプロパノール 5 ミリリットルに溶解した溶液を加えた。得られたポリマー溶液の一部よりポリマーのマイクロ構造を分析した。結果を第3表に示す。

製造例 4 (BR-2)

第3表に示すシス結合量 60% のブタジエンゴムを常法により合成した。

製造例 5 (BR-3)

製造例 3 において、油展ハイスポリブタジエン「BR 31」の代わりに、油展ポリブタジエン「BUDENE 1255」(商標, グッドイヤー社製)を用いたこと以外は、製造例 3 と同様にして行った。得られたポリマー溶液の一部よりポリマーのマイクロ構造を分析した。結果を第3表に示す。

製造例 6 (SBR-3)

製造例 3 において、油展ハイスポリブタジエン「BR 3 1」の代わりに、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合ゴムの油展ゴム「SBR 1 7 1 2」〔商標；ジェイエスアール（株）製〕を用いたこと以外は、製造例 3 と同様に行った。得られたポリマー溶液の一部よりポリマーのマイクロ構造を分析した。結果を第 3 表に示す。

第3表

| ベースポリマー製造例の番号 | | 1 | 2 | 6 |
|-----------------------|------------|-------|-------|-------|
| スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR) | | SBR-1 | SBR-2 | SBR-3 |
| 結合スチレン量 | 重量% | 35 | 5 | 23.5 |
| ビニル結合量 | ブタジエン部分中の% | 23 | 75 | 16 |
| 備考 | | | 比較例用 | |

| ベースポリマー製造例の番号 | | 3 | 4 | 5 |
|---------------|------------|------|------|------|
| ブタジエンゴム(BR) | | BR-1 | BR-2 | BR-3 |
| シス結合量 | ブタジエン部分中の% | 95 | 60 | 20 |
| 備考 | | | | 比較例用 |

(C) 試作油展ゴムの調製

前記製造例 1 から 6 の各例で得られた重合停止後もしくは再沈殿物溶解後の SBR 又は BR ポリマー溶液に、所定組成からなる軟化剤を、ポリマー 100 重量部に対して 37.5 重量部になるように加え、50℃で 30 分攪拌した。それを加熱真空乾燥し各種の油展ゴムを得た。なお、このようにして得られた軟化剤含有の油展ゴムについては、第 5, 6, 8, 10 及び 12 表において、軟化剤添加方法の欄に「油展」と記載した。

(D) 加硫ゴム試験片の作成

第 4, 7, 9 及び 11 表に示す配合内容により、表面温度 70℃のロールを用いて、マスターバッチ混練りした後、続いてファイナル混練りしてシート状にした。その後、これを所定の金型を用いて温度 160℃、圧力 30 kg/cm²、加熱時間 15 分の条件で加硫した後脱型し、所定の試験片を調製した。

なお、このように軟化剤をマスターバッチ混練り段階で添加した例

については、第5、6及び8表において、軟化剤添加方法の欄に「混練」と記載した。

実施例1から12、比較例1から12及び参考例1、2

下記の第4表に示す配合に従い、カーボンブラック配合のSBR又はBR系加硫ゴム組成物を調製した。

第4表

| 混練りステージ | 配合内容 | 重量部 | 使用した配合剤 | メーカー |
|----------------|----------|------|--------------|-------------|
| マスターバッチ 混練り | SBR又はBR | 100 | 試作ゴムのベースポリマー | |
| | N220カーボン | 75 | 東海シート6 | 東海カーボン(株) |
| | 軟化剤 | 37.5 | 第5表記載の組成の軟化剤 | |
| | ステアリン酸 | 1.5 | BR-ステアリン酸 | 日本油脂(株) |
| ファイナル 混練り | 酸化亜鉛 | 3 | 1号亜鉛華 | 白水化学(株) |
| | 硫黄 | 1.8 | 硫黄 | 軽井沢精練所(株) |
| | 加硫促進剤1 | 1.5 | ノクセラーDM | 大内新興化学工業(株) |
| | 加硫促進剤2 | 0.8 | ノクセラーDPG | 大内新興化学工業(株) |

このゴム組成物について、破壊特性、ロス特性及び摩耗特性を前記方法により評価した。ここで、実施例1から12のゴム組成物の物性値は、対応する番号の比較例1から12のゴム組成物をコントロールとしたもので、各比較例の性能を100とした指数で表した。評価結果を第5表（カーボンブラック配合SBR）及び第6表（カーボンブラック配合BR）に示す。なお、同表中、p h r は、ポリマー成分を100重量部とした場合の重量部数を示す。

第5表-1

| カーボンブラック配合SBRの系 | | 比較例1 | 実施例1 | 参考例1 | 比較例2 | 実施例2 | 比較例3 | 実施例3 |
|-----------------|-------------|------------------|-------|------|------|------|------|------|
| 軟化剤の組成 | 水添ナフテン | — | — | — | — | — | — | — |
| | 系オイル | 18.75 | 18.75 | — | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 |
| | アロマチックオイル | — | — | 37.5 | — | — | — | — |
| | アスファルト(第2表) | 18.75 | 18.75 | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ベースポリマー | 製造例1 | — | 100 | 100 | — | 100 | — | 100 |
| | 製造例2 | 100 | — | — | 100 | — | 100 | — |
| | 油展 | 100 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 |
| | 混練 | 1.3 | 1.3 | 15 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 軟化剤の添加方法 | | (DMSO抽出 wt%) | | | | | | |
| 軟化剤中のPCA成分 | | 破壊強度 @25°C (指数) | | | | | | |
| 破壊特性 | | tan δ @0°C (指数) | | | | | | |
| ロス特性 | | tan δ @60°C (指数) | | | | | | |
| 摩耗特性 | | ランポン耐摩耗性 (指数) | | | | | | |

第5表-2

| カーボンブラック配合SBRの系 | | 比較例4 | 実施例4 | 比較例5 | 実施例5 | 比較例6 | 実施例6 |
|-----------------|-------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 軟化剤の組成 | 水添ナフテン | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | — | — |
| | 系オイル | — | — | — | — | 18.75 | 18.75 |
| | アロマチックオイル | — | — | — | — | — | — |
| | アスファルト(第2表) | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 |
| ベースポリマー | 製造例1 | — | 100 | — | 100 | — | 100 |
| | 製造例2 | 100 | — | 100 | — | 100 | — |
| | 油展 | 100 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 |
| | 混練 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 軟化剤の添加方法 | | (DMSO抽出 wt%) | | | | | |
| 軟化剤中のPCA成分 | | 破壊強度 @25°C (指数) | | | | | |
| 破壊特性 | | tan δ @0°C (指数) | | | | | |
| ロス特性 | | tan δ @60°C (指数) | | | | | |
| 摩耗特性 | | ランポン耐摩耗性 (指数) | | | | | |

第6表-1

| カーボンブラック配合BRの系 | | 比較例7 | 実施例7-1 | 実施例7-2 | 参考例2 | 比較例8 | 実施例8 | 比較例9 | 実施例9 |
|-------------------------|------------------|-------|--------|--------|------|------|------|------|------|
| 軟化剤の組成 | 水添ナフテン | — | — | — | — | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 |
| | 系オイル | 18.75 | 18.75 | 18.75 | — | — | — | — | — |
| | アモニウムオイル | — | — | — | 37.5 | — | — | — | — |
| | アスファルト (第2表) | 18.75 | 18.75 | 18.75 | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ベースポリマー | 製造例3 | — | — | 100 | 100 | — | 100 | — | 100 |
| | 製造例4 | — | 100 | — | — | — | — | — | — |
| | 製造例5 | 100 | — | — | — | 100 | — | 100 | — |
| | 軟化剤の添加方法 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 |
| 軟化剤中のPCA成分 (DMSO抽出 wt%) | | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 15 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 加硫 | 破壊特性 | 100 | 105 | 110 | 109 | 100 | 106 | 100 | 105 |
| | 破壊強度 @25°C (指数) | 100 | 101 | 103 | 103 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | ロス特性 | 100 | 104 | 108 | 107 | 100 | 110 | 100 | 108 |
| | tan δ @60°C (指数) | 100 | 105 | 115 | 117 | 100 | 110 | 100 | 109 |
| ランポン耐摩耗性 (指数) | | 100 | 105 | 115 | 117 | 100 | 110 | 100 | 109 |

第6表-2

| カーボンブラック配合BRの系 | | 比較例10 | 実施例10 | 比較例7 | 実施例7-2 | 比較例11 | 実施例11 | 比較例12 | 実施例12 |
|-------------------------|------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|----------|----------|
| 軟化剤の組成 | 水添ナフテン | 18.75 | 18.75 | — | — | 18.75 | 18.75 | — | — |
| | 系オイル | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | アモニウムオイル | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | アスファルト (第2表) | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 36 (96%) | 36 (96%) |
| ベースポリマー | 製造例3 | — | — | — | 100 | — | 100 | — | 100 |
| | 製造例4 | 100 | — | 100 | — | 100 | — | 100 | — |
| | 製造例5 | 100 | — | 100 | — | 100 | — | 100 | — |
| | 軟化剤の添加方法 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 |
| 軟化剤中のPCA成分 (DMSO抽出 wt%) | | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 0.1 | 0.1 |
| 加硫 | 破壊特性 | 100 | 110 | 100 | 110 | 100 | 109 | 100 | 104 |
| | 破壊強度 @25°C (指数) | 100 | 108 | 100 | 103 | 100 | 104 | 100 | 98 |
| | ロス特性 | 100 | 100 | 100 | 108 | 100 | 108 | 100 | 104 |
| | tan δ @60°C (指数) | 100 | 110 | 100 | 115 | 100 | 114 | 100 | 105 |
| ランポン耐摩耗性 (指数) | | 100 | 110 | 100 | 115 | 100 | 114 | 100 | 105 |

上記の結果によれば、特に水添ナフテン系オイル／アスファルトが 95/5 から 5/95（重量比）である場合は、破壊特性、ロス特性（ $0^{\circ}\text{C tan } \delta$ 、 $60^{\circ}\text{C tan } \delta$ の少なくとも一方の特性）及び摩耗特性の全てに優れている。また、実施例 2 と実施例 3、実施例 4 と実施例 5、実施例 8 と実施例 9、実施例 7 と実施例 11 について、各比較すれば、軟化剤を油展ゴムとして添加しても、或いはゴム混練時に添加しても、本発明の効果が得られていることが分かる。

さらに、実施例 1 と参考例 1、実施例 7-2 と参考例 2 の各比較より、本発明のカーボンブラック配合ゴム組成物では、従来のアロマテックオイルを用いた場合と同等若しくはそれ以上の優れた物性を示すゴム組成物が得られることが分かる。

実施例 13 から 18、比較例 13 から 18 及び参考例 3

下記の第 7 表に示す配合に従い、シリカ／カーボンブラック併用配合 SBR 系加硫ゴム組成物を調製した。

第 7 表

| 混練りステージ | 配合内容 | 重量部 | 使用した配合剤 | メーカー |
|----------------|------------|------|--------------|-------------|
| マスターバッチ 混練り | SBR | 100 | 試作ゴムのベースポリマー | |
| | N220カーボン | 20 | 東海シースト6 | 東海カーボン(株) |
| | シリカ | 60 | ニブシルAQ | 日本シリカ工業(株) |
| | 軟化剤 | 37.5 | 第5表記載の組成の軟化剤 | |
| | シランカップリング剤 | 6 | Si69 | デグサ社 |
| | ステアリン酸 | 2 | BR-ステアリン酸 | 日本油脂(株) |
| | 老化防止剤 | 1 | ノクラック6C | 大内新興化学工業(株) |
| ファイナル 混練り | 酸化亜鉛 | 3 | 1号亜鉛華 | 白水化学(株) |
| | 硫黄 | 1.5 | 硫黄 | 軽井沢精練所(株) |
| | 加硫促進剤1 | 1 | ノクセラーDM | 大内新興化学工業(株) |
| | 加硫促進剤2 | 1 | ノクセラーDPG | 大内新興化学工業(株) |
| | 加硫促進剤3 | 1 | ノクセラーNS-F | 大内新興化学工業(株) |

このゴム組成物について、破壊特性、ロス特性及び摩耗特性を前記方法により評価した。ここで、実施例 13 から 18 のゴム組成物は、対応する番号の比較例 13 から 18 のゴム組成物をコントロールとしたもので、各比較例の性能を 100 とした指数で表した。評価結果を

第8表に示す。

第8表-1

| シリカ/カーボンブラック配合SBRの系 | | 比較例13 | 実施例13 | 参考例3 | 比較例14 | 実施例14 | 比較例15 | 実施例15 |
|--------------------------|-------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| 軟化剤の組成 | 水添ナフテン | — | — | — | — | — | — | — |
| | 系オイル | 18.75 | 18.75 | — | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 |
| | アロマトイックオイル | — | — | 37.5 | — | — | — | — |
| | アスファルト(第2表) | 18.75 | 18.75 | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ベースポリマー | 製造例1 | — | 100 | 100 | — | 100 | — | 100 |
| | 製造例2 | 100 | — | — | 100 | — | 100 | — |
| 軟化剤の添加方法 | | | | | | | | |
| 軟化剤中のPCA成分 (DMSO 抽出 wt%) | | 1.3 | 1.3 | 15 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 加硫 | 破壊特性 | 100 | 104 | 104 | 100 | 109 | 100 | 108 |
| | ロス特性 | 100 | 108 | 107 | 100 | 104 | 100 | 105 |
| | tan δ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 摩耗特性 | 100 | 108 | 109 | 100 | 104 | 100 | 103 |

第8表-2

| シリカ/カーボンブラック配合SBRの系 | | 比較例16 | 実施例16 | 比較例17 | 実施例17 | 比較例18 | 実施例18 |
|--------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|
| 軟化剤の組成 | 水添ナフテン | — | — | — | — | — | — |
| | 系オイル | — | — | — | — | 1.5(4%) | 1.5(4%) |
| | アロマトイックオイル | — | — | — | — | — | — |
| | アスファルト(第2表) | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 36(96%) | 36(96%) |
| ベースポリマー | 製造例1 | — | 100 | — | 100 | — | 100 |
| | 製造例2 | 100 | — | 100 | — | 100 | — |
| 軟化剤の添加方法 | | | | | | | |
| 軟化剤中のPCA成分 (DMSO 抽出 wt%) | | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 0.1 | 0.1 |
| 加硫 | 破壊特性 | 100 | 107 | 100 | 106 | 100 | 99 |
| | ロス特性 | 100 | 110 | 100 | 109 | 100 | 103 |
| | tan δ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 101 |
| | 摩耗特性 | 100 | 106 | 100 | 105 | 100 | 99 |

上記の結果によれば、特に水添ナフテン系オイル／アスファルトが 95/5 から 5/95（重量比）である場合は、破壊特性、ロス特性（ $0^{\circ}\text{C tan } \delta$ 、 $60^{\circ}\text{C tan } \delta$ の少なくとも一方の特性）及び摩耗特性の全てに優れている。また、実施例 14 と実施例 15、実施例 16 と実施例 17 とを各比較すれば、軟化剤を油展ゴムとして添加しても、或いはゴム混練時に添加しても、本発明の効果が得られていることが分かる。

さらに、実施例 13 と参考例 3 の比較より、本発明のシリカ配合ゴム組成物においては、従来のアロマティックオイルを用いた場合と同等若しくはそれ以上の優れた物性を示すゴム組成物が得られることが分かる。

実施例 19 から 25、比較例 19 から 25 及び参考例 4

下記の第 9 表に示す配合に従い、水酸化アルミニウム／カーボンブラック併用配合 BR 系加硫ゴム組成物を調製した。

第 9 表

| 混練りステージ | 配合内容 | 重量部 | 使用した配合剤 | メーカー |
|----------------|-----------|------|--------------|-------------|
| マスターバッチ 混練り | BR | 100 | 試作ゴムのベースポリマー | |
| | N220カーボン | 75 | 東海シート6 | 東海カーボン(株) |
| | 水酸化アルミニウム | 15 | ハイジライトH-43M | 昭和電工(株) |
| | 軟化剤 | 37.5 | 第5表記載の組成の軟化剤 | |
| | ステアリン酸 | 1.5 | BR-ステアリン酸 | 日本油脂(株) |
| ファイナル 混練り | 酸化亜鉛 | 3 | 1号亜鉛華 | 白水化学(株) |
| | 硫黄 | 1.8 | 硫黄 | 軽井沢精錬所(株) |
| | 加硫促進剤1 | 1.5 | ノクセラーDM | 大内新興化学工業(株) |
| | 加硫促進剤2 | 0.8 | ノクセラーDPG | 大内新興化学工業(株) |

このゴム組成物について、破壊特性、ロス特性及び摩耗特性を前記方法により評価した。ここで、実施例 19 から 25 のゴム組成物は、対応する番号の比較例 19 から 25 のゴム組成物をコントロールとしたもので、各比較例の性能を 100 とした指数で表した。評価結果を第 10 表に示す。

第10表-1

| 水酸化アルミニウム/カーボンブラック配合BRの系 | | 比較例19 | 実施例19-1 | 実施例19-2 | 参考例4 | 比較例20 | 実施例20 | 比較例21 | 実施例21 | 比較例22 | 実施例22 | 比較例23 | 実施例23 | 比較例24 | 実施例24 | 比較例25 | 実施例25 |
|--------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 軟化剤の組成 | 水添ナフテン | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 系オイル | 18.75 | 18.75 | 18.75 | - | - | - | - | - | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 |
| | アモテックオイル | - | - | - | 37.5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | アモテック(第2表) | 18.75 | 18.75 | 18.75 | - | 0 | 0 | 18.75 | 18.75 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ベースポリマー | 製造例3 | - | - | 100 | 100 | - | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 製造例4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 製造例5 | 100 | 100 | - | - | - | - | - | - | 100 | 100 | - | - | - | - | - | - |
| | 製造例6 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 |
| 軟化剤の添加方法 | | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.5 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 1.3 | 1.3 | 1.5 | 1.5 | 1.3 | 1.3 | 1.5 | 1.5 |
| 軟化剤中のPCA成分 (DMSO 抽出 wt%) | | 100 | 105 | 110 | 109 | 100 | 106 | 100 | 110 | 100 | 105 | 110 | 109 | 100 | 106 | 100 | 110 |
| 破壊強度 @25°C (指数) | | 100 | 101 | 103 | 103 | 100 | 100 | 100 | 108 | 100 | 101 | 103 | 103 | 100 | 100 | 100 | 108 |
| ロス特性 | | tan δ | @0°C | @60°C | @60°C | tan δ | @0°C | @60°C | @60°C | tan δ | @0°C | @60°C | @60°C | tan δ | @0°C | @60°C | @60°C |
| 摩耗特性 | | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 |

第10表-2

| 水酸化アルミニウム/カーボンブラック配合BRの系 | | 比較例22 | 実施例22 | 比較例23 | 実施例23 | 比較例24 | 実施例24 | 比較例25 | 実施例25 |
|--------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 軟化剤の組成 | 水添ナフテン | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 系オイル | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 | 18.75 |
| | アモテックオイル | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | アモテック(第2表) | 18.75 | 18.75 | 36(96%) | 36(96%) | 18.75 | 18.75 | 36(96%) | 36(96%) |
| ベースポリマー | 製造例3 | - | 100 | - | 100 | - | 100 | - | 100 |
| | 製造例5 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 |
| | 製造例6 | 1.3 | 1.3 | 0.1 | 0.1 | 1.3 | 1.3 | 0.1 | 0.1 |
| | 製造例7 | 100 | 110 | 100 | 104 | 100 | 109 | 100 | 103 |
| 軟化剤の添加方法 | | 100 | 103 | 100 | 98 | 100 | 104 | 100 | 98 |
| 軟化剤中のPCA成分 (DMSO 抽出 wt%) | | 100 | 108 | 100 | 102 | 100 | 109 | 100 | 102 |
| 破壊強度 @25°C (指数) | | 100 | 115 | 100 | 104 | 100 | 113 | 100 | 103 |
| ロス特性 | | tan δ | @0°C | @60°C | @60°C | tan δ | @0°C | @60°C | @60°C |
| 摩耗特性 | | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 | ランボーン耐摩耗性 |

上記の結果によれば、特に水添ナフテン系オイル／アスファルトが 95 / 5 から 5 / 95 (重量比) である場合は、破壊特性、ロス特性 ($0^{\circ}\text{C tan } \delta$ 、 $60^{\circ}\text{C tan } \delta$ の少なくとも一方の特性) 及び摩耗特性の全てに優れている。

また、実施例 19-2 と参考例 4 との比較より、本発明の水酸化アルミニウム配合ゴム組成物においては、従来のアロマティックオイルを用いた場合と同等若しくはそれ以上の優れた物性を示すゴム組成物が得られることが分かる。

実施例 26 から 33 及び比較例 26

下記の第 1.1 表に示す配合に従い、カーボンブラック配合 SBR 系加硫ゴム組成物を調製した。

第11表

| 混練りステージ | 配合内容 | 重量部 | 使用した配合剤 | [メーカー] |
|----------------|----------|------|-----------------|---------------|
| マスターバッチ 混練り | SBR | 100 | SBR1712のベースポリマー | [ジェイエスアール(株)] |
| | N220カーボン | 75 | 東海シースト6 | [東海カーボン(株)] |
| | 軟化剤 | 37.5 | 第5表記載の組成の軟化剤 | |
| | ステアリン酸 | 1.5 | BR-ステアリン酸 | [日本油脂(株)] |
| ファイナル 混練り | 酸化亜鉛 | 3 | 1号亜鉛華 | [白水化学(株)] |
| | 硫黄 | 1.8 | 硫黄 | [軽井沢精錬所(株)] |
| | 加硫促進剤1 | 1.5 | ノクセラーDM | [大内新興化学工業(株)] |
| | 加硫促進剤2 | 0.8 | ノクセラーDPG | [大内新興化学工業(株)] |

このゴム組成物について、破壊特性、ロス特性及び摩耗特性を前記方法により評価した。ここで、実施例 26 から 33 については、比較例 26 のゴム組成物の性能を 100 とした指数で表した。評価結果を第 1.2 表に示す。

第12表

| カーボンブラック配合SBRの系 | | | | 比較例26 | 実施例26 | 実施例27 | 実施例28 | 実施例29 | 実施例30 | 実施例31 | 実施例32 | 実施例33 |
|--------------------------|-------------|--|----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|---------|-------|
| 軟化剤の組成 | 水添ナフテン | | C(第1表) | phr | 0 | 1.5(4%) | 11.25 | 36(96%) | 37.5 | — | — | — |
| | 系オイル | | D(第1表) | phr | — | — | — | — | 1.5(4%) | 13.1 | 36(96%) | 37.5 |
| ベースポリマー | 7スファルト(第2表) | | phr | 37.5 | 36(96%) | 26.25 | 1.5(4%) | 0 | 36(96%) | 24.4 | 1.5(4%) | 0 |
| | 製造例6 | | SBR-3 | phr | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 軟化剤の添加方法 | | | | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 | 油展 |
| 軟化剤中のPCA成分 (DMSO 抽出 wt%) | | | | 0 | 0.1 | 0.5 | 1.7 | 1.8 | 0.1 | 0.9 | 2.4 | 2.5 |
| 加硫 | 破壊特性 | | 破壊強度 | @25℃ (指数) | 100 | 99 | 101 | 98 | 99 | 99 | 98 | 98 |
| ゴム | ロス特性 | | tan δ | @0℃ (指数) | 100 | 98 | 93 | 84 | 95 | 92 | 84 | 83 |
| 摩耗 | 摩耗特性 | | ランポン耐摩耗性 | (指数) | 100 | 106 | 122 | 122 | 122 | 122 | 122 | 122 |
| | | | | | 100 | 101 | 111 | 105 | 102 | 112 | 106 | 105 |

上記の結果によれば、特に水添ナフテン系オイル／アスファルトとして、95／5から5／95の範囲で混合した軟化剤を用いた実施例27及び31においては、破壊特性、ロス特性（0℃ $\tan \delta$ 、60℃ $\tan \delta$ の少なくとも一方の特性）及び摩耗特性の全てに優れ、水添ナフテン系オイルとアスファルトとの併用効果が明らかに認められる。

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明によれば、ゴム組成物として、水添ナフテン系オイルを含むPCA3重量%未満の軟化剤と、特定のマイクロ構造のSBR又はBRとを配合することにより、破壊特性、ロス特性及び摩耗特性に優れたゴム組成物が得られる。また、本発明は、従来のアロマティックオイルを用いたゴム組成物と同等若しくはそれ以上の優れた物性を示すゴム組成物をも提供することができる。このため、様々なゴム物品や空気入りタイヤ、特にタイヤ用トレッドに好ましく適用できる。

請求の範囲

1. IP 3 4 6 法によるジメチルスルホキシド (DMSO) 抽出物量が3重量%未満に制御された水添ナフテン系オイルを含む軟化剤と、
①分子中の結合スチレン量が10重量%から60重量%であり、かつ
ブタジエン部分のビニル結合量が10%から80%であるスチレン-
ブタジエン共重合体ゴム及び②シス結合量が30%以上のブタジエン
ゴムの群から選ばれた少なくとも一種を含有するゴム成分とを配合し
てなることを特徴とするゴム組成物。
2. スチレン-ブタジエン共重合体ゴムの分子中の結合スチレン量が
20重量%から50重量%である請求項1に記載のゴム組成物。
3. スチレン-ブタジエン共重合体ゴムのブタジエン部分のビニル結
合量が10%から65%である請求項1又は2に記載のゴム組成物。
4. ブタジエンゴムのシス結合量が60%以上であることを特徴とす
る請求項1から3のいずれか一項に記載のゴム組成物。
5. 水添ナフテン系オイルのASTM D 2 1 4 0に準拠して測定さ
れたナフテン系炭化水素の含有量(%C_N)が30以上である請求項
1から4のいずれか一項に記載のゴム組成物。
6. 軟化剤が、さらにアスファルテン5重量%以下のアスファルトを
含有するものである請求項1から5のいずれか一項に記載のゴム組成
物。

7. アスファルトの120℃における動粘度が300mm²/秒以下である請求項1から6のいずれか一項に記載のゴム組成物。

8. 軟化剤における水添ナフテン系オイルとアスファルトとの配合重量比が、水添ナフテン系オイル/アスファルトとして、95/5から5/95である請求項6又は7に記載のゴム組成物。

9. 請求項1から8のいずれか一項に記載のゴム組成物を用いてなるタイヤ用トレッド。

10. 請求項1から8のいずれか一項に記載のゴム組成物を用いてなる空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L9/00, B60C1/00// (C08L9/00, C08L91:00, C08L95:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L9/00-9/06, C08L91/00, C08L95/00, B60C1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | US, 5998513, A (Bridgestone Corp.), 07 December, 1999 (07.12.99), Claims; column 1, line 65 to column 2, line 5; column 2, lines 29 to 34, lines 48 to 53; column 2, line 66 to column 3, line 5; column 4, lines 3 to 6; Examples & JP 11-302459 A Claims; Par. Nos. [0007], [0011], [0013], [0015], [0041]; Examples & EP 939104 A2 | 1-10 |
| Y | JP, 1-138248, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 31 May, 1989 (31.05.89), Claims; page 2, lower left column (Family: none) | 1-10 |
| A | US, 6103808, A (Bridgestone Corp.), 15 August, 2000 (15.08.00), Claims; Examples & WO 97/35462 A1 & EP 940462 A2 | 1-10 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Z" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

 Date of the actual completion of the international search
26 March, 2002 (26.03.02)

 Date of mailing of the international search report
09 April, 2002 (09.04.02)

 Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11626

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | US, 4250067, A (Phillips Petroleum Co.), 10 February, 1981 (10.02.81), Claims; column 3, lines 17 to 28; Examples (Family: none) | 1-10 |

| | | |
|--|---|--|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L9/00, B60C1/00// (C08L9/00, C08L91:00, C08L95:00) | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L9/00-9/06, C08L91/00, C08L95/00, B60C1/00 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | US 5998513 A (Bridgestone Corporation) 1999. 12. 07, 特許請求の範囲, 第1欄第65行-第2欄第5行, 第2欄第29-34行, 第2欄第48-53行, 第2欄第66行-第3欄第5行, 第4欄第3-6行, 実施例 & JP 11-302459 A, 特許請求の範囲, 【0007】, 【0011】, 【0013】, 【0015】, 【0041】, 実施例 & EP 939104 A2 | 1-10 |
| Y | JP 1-138248 A (新日鐵化学株式会社) 1989. 05. 31, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄 (ファミリーなし) | 1-10 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 02. 03. 26 | | 国際調査報告の発送日 09.04.02 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 柴田 昌弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3456 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | US 6103808 A (Bridgestone Corporation) 2000. 08. 15, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 97/35462 A1 & EP 940462 A 2 | 1-10 |
| A | US 4250067 A (Phillips Petroleum Company) 1981. 02. 10, 特許請求の範囲, 第 3欄第17-28行, 実施例 (ファミリーなし) | 1-10 |